

(51)

Int. Cl. 3:

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

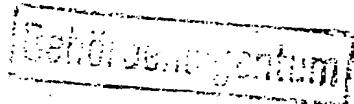
DEUTSCHES PATENTAMT



B 01 J 8/02

C 01 C 1/04

DE 29 29 300 A 1



(11)

# Offenlegungsschrift

29 29 300

(22)

Aktenzeichen:

P 29 29 300.3-41

(23)

Anmeldetag:

19. 7. 79

(43)

Offenlegungstag:

29. 1. 81

(30)

Unionspriorität:

(22) (23) (31)

(54)

Bezeichnung:

Reaktor zur Durchführung katalytischer endothermer oder exothermer Reaktionen

(71)

Anmelder:

Linde AG, 6200 Wiesbaden

(72)

Erfinder:

Baldus, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 8023 Pullach

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

2929300

1

5

(H 1142)

10

H 79/56  
Fa/Vo  
17.7.1979

Patentansprüche

- 15 1. Reaktor zur Durchführung katalytischer endothermer oder exothermer Reaktionen mit einem von reagierenden Fluiden durchströmten und mit Katalysatormaterial gefüllten Reaktionsraum, der in Wärmekontakt mit einem Wärme abgebenden oder aufnehmenden Fluid steht, dadurch gekennzeichnet, daß die Querschnittsfläche des Reaktionsraums sich entlang des Strömungswegs der reagierenden Fluide in Abhängigkeit von der zur Reaktion erforderlichen oder bei der Reaktion frei werdenden Wärmemenge ändert.
- 20 2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum im wesentlichen aus Rohren (5, 13, 14, 15) besteht und die Rohre in mehrere Abschnitte mit unterschiedlichen Durchmessern unterteilt sind.
- 25 3. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum im wesentlichen aus Rohren (12) besteht und die Rohre (12) entlang des Strömungswegs sich kontinuierlich ändernde Durchmesser aufweisen.

30

35

.--.

- 1      4. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsraum von in das Katalysatormaterial eingebrachten Hemden (17) mit entlang des Strömungswegs sich verändernden Durchmessern begrenzt ist und innerhalb der Hemden (17) Rohre (16) für das Wärme abgebende oder aufnehmende Fluid angeordnet sind.
- 5      5. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des Reaktionsraums eine vom restlichen Reaktionsraum abweichende Querschnittsverteilung entlang des Strömungswegs aufweist und alternativ oder zusätzlich zum restlichen Reaktionsraum mit den Zuführungseinrichtungen der reagierenden Fluide verbindbar ist.
- 10     15. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß benachbarte Rohre (5) bezüglich der Strömungsrichtung antiparallel angeordnet sind.
- 15     20. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei der Rohre (13, 14) innerhalb des Reaktors zu einem Rohr (15) vereinigt sind.
- 20     25. Reaktor nach einem der Ansprüche 2, 3, 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß für jeden Durchmesser  $D_i$  (in mm) eines Rohres (5, 12, 13, 14, 15) folgende Beziehung zu der durch den Durchmesser  $D_i$  strömenden Gasmenge pro Zeiteinheit  $V$  (in  $Nm^3/h$ ) besteht:

30

$$D_i = p \cdot V^q,$$

wobei  $p$ ,  $q$  Konstante sind.

35

.-.

1

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

5

(H 1142)

H 79/56

Fa/Vo

17.7.1979

10

Reaktor zur Durchführung katalytischer  
endothermer oder exothermer Reaktionen

15

Die Erfindung betrifft einen Reaktor zur Durchführung katalytischer, endothermer oder exothermer Reaktionen mit einem von reagierenden Fluiden durchströmten und mit Katalysatormaterial gefüllten Reaktionsraum, der in Wärmekontakt mit einem Wärme abgebenden oder aufnehmenden Fluid steht.

20

Viele reaktionskinetische Vorgänge, wie beispielsweise die Methanolsynthese oder die Ammoniaksynthese, spielen sich in Anwesenheit von Katalysatoren ab. Abhängig von den herrschenden Betriebs- und Reaktionsbedingungen, von den Katalysatoren und den geometrischen Verhältnissen in dem Reaktor, stellen sich bei den Reaktionen Gaszusammensetzungen ein, die dem Gleichgewichtszustand mehr oder weniger nahe kommen. Häufig laufen in den Reaktoren auch mehrere Reaktionen mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsenthalpie gleichzeitig ab. Die im Reaktor auftretenden Temperaturbereiche sind vielfach wegen der Mindestanspringtemperatur des Katalysators und/ oder wegen der Bildung unerwünschter Zwischenprodukte nach unten, wegen des jeweils erwünschten Annäherungs-

25

30

35

Form. 5729 7.78

030065/0471

- 1 grades an das Gleichgewicht und auch aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und der Werkstoffe einschließlich des Katalysators, nach oben begrenzt. In jedem Fall ist die Herstellung eines erwünschten Temperaturverlaufs im Reaktor eine wichtige Bedingung für seine Auslegung.
- 5

So ist beispielsweise in der Zeitschrift "Chemtech", Juli 1973, Seiten 430 bis 435, ein Methanolreaktor der eingangs genannten Art beschrieben, bei dem der Katalysator

- 10 im Inneren von Rohren angeordnet ist, die von reagierenden Gasen durchströmt sind. Die bei der Reaktion entstehende Wärme wird von verdampfendem Kühlwasser (Kühlfluid), das im Außenraum um die Rohre strömt, abgeführt. Das in der zitierten Literaturstelle gezeigte Temperaturprofil für
- 15 einen solchen Reaktor ergibt, ausgehend von einer Gaseinlaßtemperatur, die unterhalb der Temperatur des Kühlfluids liegt, bedingt durch die katalytisch ausgelöste Reaktion, eine Erwärmung bis zu einem Höchstwert, der etwa 11° über der Kühlfluidtemperatur liegt und, bedingt durch die
- 20 geringer werdende Reaktionswärme und den Wärmeübergang an das Kühlfluid, eine anschließende Abkühlung bis zur Gasaustrittstemperatur, die einige Grad über der Temperatur des Kühlfluids liegt.

25 Im beschriebenen Reaktor wird zunächst vom Gas und vom Katalysator noch Wärme aus dem Kühlmittel aufgenommen. Würde die Eingangstemperatur der Gase höher gewählt werden, würde auch die Höchsttemperatur im Reaktor nach oben verschoben werden, was aber wegen einer möglichen Schädigung

- 30 des Katalysators, wegen der Gleichgewichtsbedingungen und aus wirtschaftlichen Gründen nur begrenzt möglich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Reaktor der eingangs genannten Art zu entwickeln, der

- 35 sich durch eine besonders gute Anpassung des tatsächlichen

- 1 Temperaturverlaufs an den für die Reaktion günstigsten Wert auszeichnet und der mit vertretbarem finanziellen und technischen Aufwand herstellbar ist.
- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Querschnittsfläche des Reaktionsraums sich entlang des Strömungswegs der reagierenden Fluide in Abhängigkeit von der zur Reaktion erforderlichen oder bei der Reaktion frei werdenden Wärmemenge ändert.

10

Der Querschnitt ist dem Verlauf der theoretisch optimalen Temperatur im Reaktor angepaßt, und zwar ist in Abschnitten, in denen große Wärmemengen freigesetzt (bei exothermen Reaktionen) oder benötigt werden (bei endothermen Reaktionen), 15 der Querschnitt des Reaktionsraums möglichst klein und umgekehrt in Abschnitten, in denen kleine Wärmemengen freigesetzt oder benötigt werden, der Querschnitt möglichst groß gewählt. Dies bedeutet im ersten Fall ein großes Verhältnis von mit dem Wärme zu- oder abführenden Fluid in Beziehung stehender Wandfläche zu Katalysatorvolumen und damit ein besonders hohes Maß an Wärmeübertragungsvermögen vom Katalysator oder auf den Katalysator, während das Verhältnis Oberfläche zu Katalysatorvolumen im zweiten Fall klein ist und somit nur ein geringer Wärmeaustausch stattfindet.

25

Durch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist es auf überraschend einfache Weise gelungen, den Temperaturverlauf in dem Reaktor den jeweiligen Gegebenheiten einer Reaktion möglichst optimal anzupassen. Große Wärmemengen werden an 30 denjenigen Stellen im Reaktor den reagierenden Fluiden zugeführt oder entzogen, an denen diese Wärme tatsächlich benötigt oder erzeugt wird, während an anderen Stellen, an denen wenig Reaktionswärme benötigt oder erzeugt wird, durch die erfindungsgemäße Ausbildung des Reaktors ein 35 wesentlich geringerer Wärmeaustausch stattfindet.

1 Der Erfindungsgegenstand ist sowohl für Einphasensysteme  
(gasförmige Reaktionspartner) als auch für Zweiphasen-  
systeme (gasförmige und flüssige Reaktionspartner) sowie  
für Festbettkatalysatoren und Fließbettkatalysatoren ge-  
5 eignet.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, daß der Reaktionsraum  
im wesentlichen aus Rohren besteht und die Rohre in mehrere  
Abschnitte mit unterschiedlichen Durchmessern unterteilt

10 sind. Bei dieser Ausführungsform, bei der das Katalysator-  
material im Inneren der Rohre angeordnet ist, sind die Rohre  
parallel von den reagierenden Fluiden durchströmt. Im Außen-  
raum um die Rohre ist ein Wärme abgebendes oder aufnehmendes  
Fluid geführt, je nachdem, ob es sich um eine endotherme  
15 oder eine exotherme Reaktion handelt. Selbstverständlich  
können neben den Durchmessern der einzelnen Rohrabschnitte  
auch deren Längen unterschiedlich groß gewählt sein, um  
auf diese Weise den Gegebenheiten im Reaktor noch besser  
Rechnung zu tragen.

20

Bei einer anderen vorteilhaften Ausführungsform des Erfin-  
dungsgegenstandes, bei der der Reaktionsraum ebenfalls im  
wesentlichen aus Rohren besteht, weisen die Rohre entlang  
des Strömungswegs der reagierenden Fluide sich kontinuier-  
25 lich ändernde Durchmesser auf.

Bei einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des Erfin-  
dungsgegenstandes ist der Reaktionsraum von in das Kataly-  
satormaterial eingebrachten Hemden mit entlang des Strö-  
30 mungswegs der reagierenden Fluide sich ändernden Durchmes-  
sern begrenzt und sind innerhalb der Hemden Rohre für das  
Wärme abgebende oder aufnehmende Fluid angeordnet. Der  
Strömungsquerschnitt für die Fluide ist je nach Anordnung  
der Hemden mehr oder weniger verengt. Das Katalysatorma-  
35 terial innerhalb der Hemden ist von den Rohren durchdrungen.

1 Eine Verengung des Strömungswegs für die reagierenden Fluide bedeutet eine Vergrößerung des Verhältnisses Oberfläche zu Katalysatervolumen des Reaktionsraum und umgekehrt. Es versteht sich von selbst, daß die durch die Henden hervorgerufenen Verengungen oder Erweiterungen des Strömungsquer-  
5 schnitts sowohl durch eine stetige als auch durch eine stufenweise Veränderung des Querschnitts erfolgen kann.

Bei Über- oder Unterlastbetrieb des Reaktors muß die Gleich-  
10 gewichtseinstellung nach anderen Gesichtspunkten als im Normalbetrieb erfolgen, da sich die Fluidgeschwindigkeiten, die Reaktionsenthalpien und auch die umgesetzten Fluidmengen ändern. Selbst wenn also der Reaktor beim Normalbetrieb möglichst optimal an die Reaktion angepaßt ist, kann es sein,  
15 daß bei einem Über- oder Unterlastbetrieb weniger günstige Anpassungsbedingungen im Reaktor herrschen. Aus diesem Grund wird in Weiterbildung des Erfindungsgegenstandes vorgeschlagen, daß ein Teil des Reaktionsraums eine vom restlichen Reaktionsraum abweichende Querschnittsverteilung entlang des  
20 Strömungswegs aufweist und alternativ oder zusätzlich zum restlichen Reaktionsraum mit den Zuführungseinrichtungen der reagierenden Fluide verbindbar ist.

Bei dieser Ausführungsform weist ein Teil des Reaktionsraums  
25 eine Querschnittsverteilung entlang des Strömungswegs auf, die möglichst optimale Anpassungsbedingungen beim Normalbetrieb gewährleistet. Deneben ist ein weiterer Reaktionsraum vorgesehen, der bei Unter- oder Überlastbetrieb statt des für den Normalbetrieb vorgesehenen Reaktionsraums oder  
30 zusätzlich zu diesem an die Zuführungseinrichtungen für die reagierenden Fluide anschließbar ist. Dieser weitere Reaktionsraum weist entlang des Strömungswegs eine Querschnittsverteilung auf, die für sich allein oder in Verbindung mit der Querschnittsverteilung des für den Normal-  
35 betrieb vorgesehenen Reaktionsraums für die im Über- oder

- 1 Unterlastbetrieb vorgesehenen Fluidmengen und Fluidströmungsgeschwindigkeiten einen möglichst optimalen Temperaturverlauf ergibt.
- 5 Bei einer vorteilhaften Ausbildung des erfundungsgemäßen Reaktors sind benachbarte Rohre bezüglich der Strömungsrichtung antiparallel angeordnet. Dieser Aufbau erweist sich dann als vorteilhaft, wenn bei antiparalleler Anordnung komplementäre Rohrabschnitte aufeinandertreffen, so daß bei-
- 10 spielsweise neben einem Abschnitt mit großem Durchmesser beim antiparallel angeordneten Rohr ein Abschnitt mit kleinem Durchmesser zu liegen kommt. Auf diese Weise ist das Bauvolumen des Reaktors erheblich reduziert.
- 15 Bei einer zweckmäßigen Modifikation des Erfindungsgegenstandes sind mindestens zwei der Rohre innerhalb des Reaktors zu einem Rohr vereinigt.

Für den erfundungsgemäßen Reaktor ergibt sich für jeden Durchmesser  $D_i$  (in mm) eines Rohres zu der durch den Durchmesser  $D_i$  strömenden Gasmenge pro Zeiteinheit  $V$  (in  $\text{Nm}^3/\text{h}$ ):

$$D_i = p \cdot V^q$$

wobei  $p$ ,  $q$  Konstante sind. Für  $p$ ,  $q$  ergeben sich z.B. für einen Methanolsynthesereaktor die Zahlenwerte  $15 \leq p \leq 25$  und  $0,12 \leq q \leq 0,22$ .

Der erfundungsgemäße Reaktor ist insbesondere für eine Ammoniaksynthese oder für eine Methanolsynthese geeignet, ohne jedoch auf diese Verwendungen beschränkt zu sein.

- 30 Weitere Einzelheiten der vorliegenden Erfindung werden anhand von schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen beschrieben.

<sup>1</sup> Hierbei zeigen die Figuren 1 bis 6 verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Reaktors.

In sämtlichen Figuren ist mit 1 ein erfindungsgemäßer Reaktor <sup>5</sup> bezeichnet, der in einem Mantel 2 untergebracht ist. Der Reaktor 1 ist nach Art eines Rohrwärmetauschers aufgebaut und weist zwei voneinander getrennte Strömungsräume auf.

In den Figuren 1 bis 5 ist der eine Strömungsraum 4 von <sup>10</sup> mehreren Rohren 5 gebildet, die im Mantel 2 angeordnet und an ihren beiden Enden in Rohrplatten 6 eingeschweißt sind. Die Rohrenden stehen auf beiden Seiten mit Sammelräumen 7a, 7b in Verbindung, über die die reagierenden Fluide gemäß Pfeilen 8, 9 zu- und abgeführt werden. Der andere Strömungsraum 3, der von dem Mantel 2 begrenzt ist, dient zur Führung eines Wärme zuführenden oder abführenden Fluids, das gemäß Pfeilen 10, 11 zu- und abgeführt wird. Die Rohre 5 sind mit <sup>15</sup> einem Katalysatormaterial gefüllt. Erfindungsgemäß ändert sich der Durchmesser der Rohre 5 entlang des Strömungswegs <sup>20</sup> der reagierenden Fluide, und zwar sind die Durchmesser so gewählt, daß an allen Stellen des Reaktionsraums ein möglichst idealer Gleichgewichtszustand und/oder günstige Wärmeübertragungsverhältnisse herrschen, d.h. an den Stellen, an denen viel Wärme entsteht, oder zur Reaktion benötigt wird <sup>25</sup> (je nachdem ob die ablaufende Reaktion exotherm oder endotherm ist), weisen die Rohre kleine Durchmesser auf, um das Reaktionsvolumen relativ zu der mit dem mantelseitig geführten Fluid in Verbindung stehenden Oberfläche zu verkleinern und umgekehrt.

<sup>30</sup>

So zeigt z.B. Figur 1 eine Anordnung, die eine gute Anpassung an ein erwünschtes Temperaturprofil liefert.

Für den in Figur 2 dargestellten Reaktor, der beispielsweise <sup>35</sup> für die Methanolsynthese verwendet wird, sind im folgenden einige repräsentative Zahlenbeispiele zusammengestellt.

1 Gaszusammensetzung beim Eintritt in den Reaktor	17 % CO, 73 % H <sub>2</sub> 5 % CO <sub>2</sub> , 5 % inert
Gasmenge pro Rohr	V = 200 Nm <sup>3</sup> /h
Gaseintrittstemperatur	245° C
5 Eintrittstemperatur des Kühlwassers	230° C
Durchmesser erster Rohrabschnitt	45 mm
Durchmesser zweiter Rohrabschnitt	52 mm
Durchmesser dritter Rohrabschnitt	45 mm
Länge erster Rohrabschnitt	2,5 m
10 Länge zweiter Rohrabschnitt	1,5 m
Länge dritter Rohrabschnitt	4,0 m
Raumgeschwindigkeit erster Abschnitt	40 000 bis 50 000 v/V <sub>Kat</sub>
Raumgeschwindigkeit zweiter Abschnitt	55 000 bis 70 000 v/V <sub>Kat</sub>
Raumgeschwindigkeit dritter Abschnitt	30 000 bis 40 000 v/V <sub>Kat</sub>
15 mit V <sub>Kat</sub> (in m <sup>3</sup> ) Volumen des Katalysatormaterials.	

Etwas allgemeiner ausgedrückt gilt für einen derartigen Reaktor für die Methanolsynthese, daß die Zahl der Rohrabschnitte zwischen 2 und 5 liegt und vorzugsweise 3 beträgt,  
20 daß die Durchmesser D<sub>i</sub> der Rohrabschnitte zwischen 20 und 100 mm betragen und daß für die Durchmesser D<sub>i</sub> (in mm) und für die Gasmenge pro Rohr V (in Nm<sup>3</sup>/h) die Bedingung

$$D_i = (15 \dots 25) \cdot v^{0,12 \dots 0,22}$$

25 eingehalten werden sollte.

Figur 3 zeigt einen Reaktor, bei dem benachbarte Rohre 5 antiparallel bezüglich der Strömungsrichtung der reagierenden 30 Fluide angeordnet sind. Diese Anordnung ist immer dann sinnvoll, wenn dadurch neben Rohrabschnitten mit großen Durchmessern solche mit kleinen Durchmessern und umgekehrt zu liegen kommen. Auf diese Weise wird Platz eingespart und der Reaktor kann kleiner gebaut werden.

1 Figur 4 zeigt einen Reaktor, bei dem sich der Durchmesser der Rohre 12 entlang des Strömungswegs der reagierenden Fluide kontinuierlich ändert.

5 In Figur 5 ist ein Ausschnitt eines Reaktors dargestellt, bei dem zwei Rohre 13, 14 zu einem Rohr 15 vereinigt sind. Diese Bauart stellt eine weitere Variationsmöglichkeit zur gleichzeitigen Optimierung von Reaktionsgleichgewicht und Bauvolumen dar.

10

Figur 6 zeigt eine abgewandelte Bauform eines Reaktors. Hierbei ist der Katalysator nicht in Rohren, sondern im gesamten Innenraum des Mantels 2 angeordnet. Das Wärme zuführende oder abführende Fluid ist in Rohren 16 geführt, die innerhalb von Hunden 17 verlaufen. Pfeile 8, 9 geben die Strömungsrichtung der reagierenden Fluide, Pfeile 10, 11 die Strömungsrichtung des Wärme zuführenden oder abführenden Fluids an. Die Hunden 17 sind in das Katalysatormaterial eingelegt und begrenzen den Strömungsweg der reagierenden Fluide seitlich. Sie verengen und erweitern den Strömungsquerschnitt je nach den gegebenen Anforderungen. Die Querschnittsänderungen entlang des Strömungswegs können kontinuierlich oder in Stufen erfolgen.

25

30

35

Nummer: 29 29 300  
Int. Cl. 2: B 01 J 8/02  
Anmeldetag: 19. Juli 1979  
Offenlegungstag: 29. Januar 1981

2929300

- 13 -

(H 1142) H 79/56 Bl. 1/2

Fig. 1

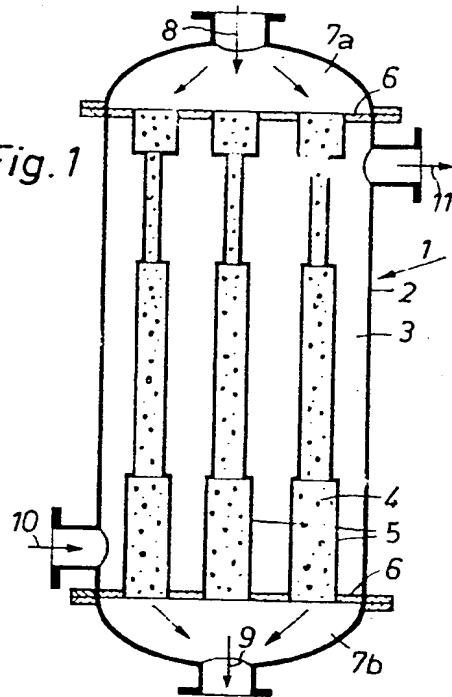


Fig. 2

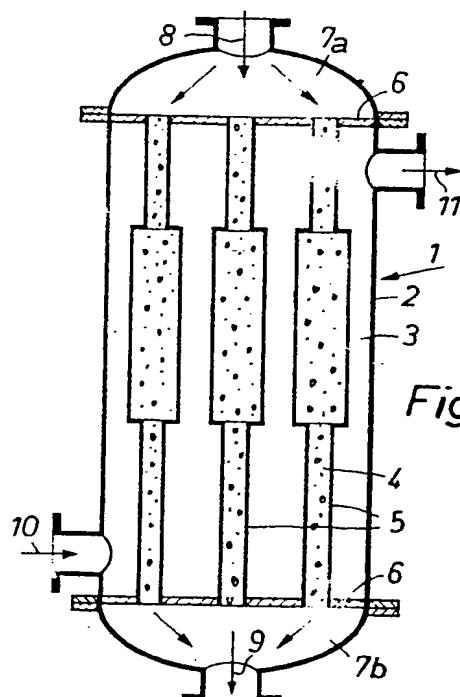


Fig. 3

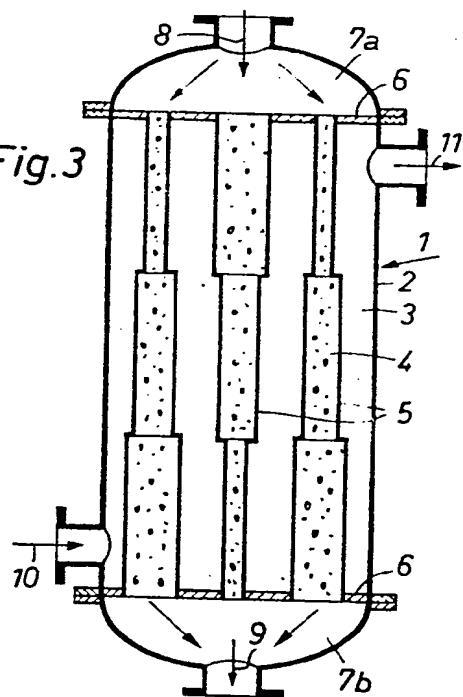
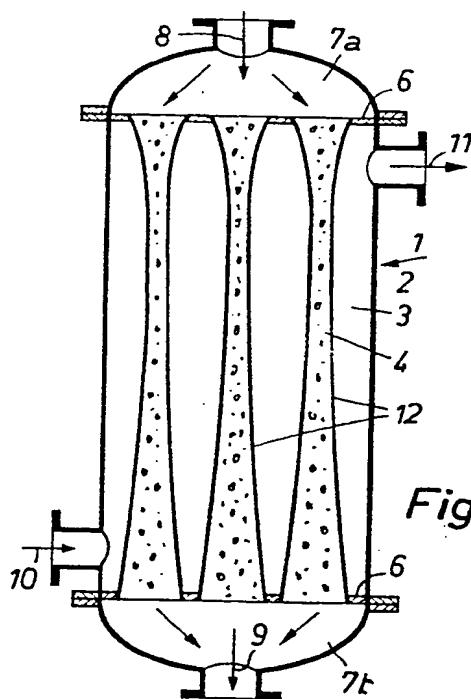


Fig. 4



030065/0471

2929300

- 12 -

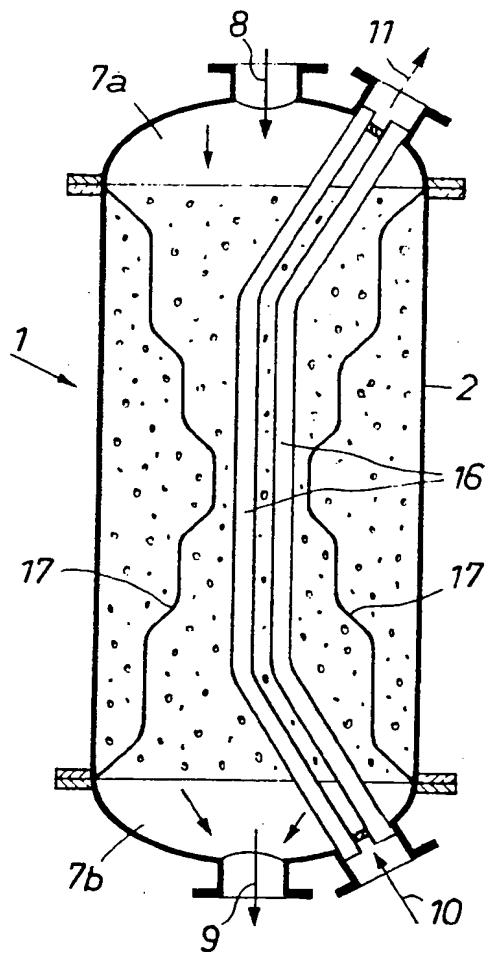


Fig. 6

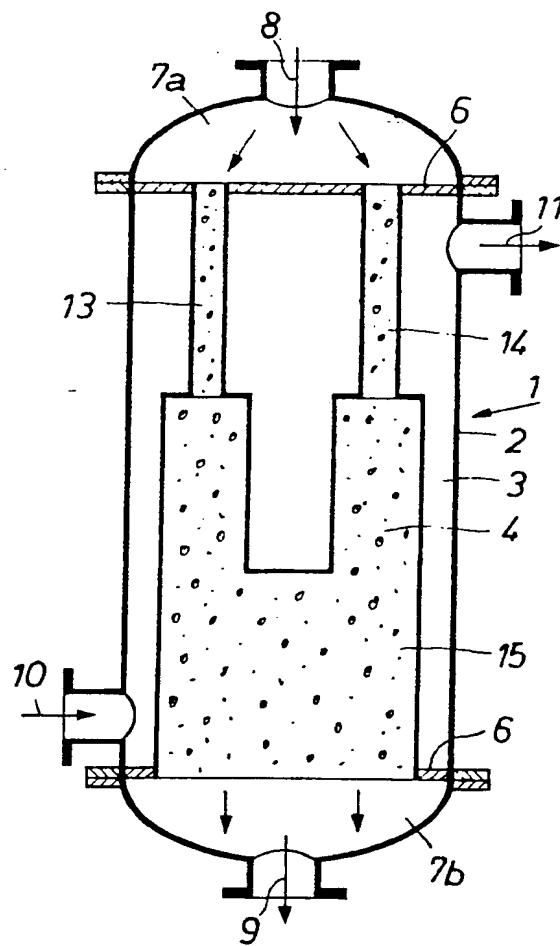


Fig. 5

030065/0471

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**